

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279447

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

(51)Int.Cl. C08G 18/61
B01D 71/54
C08G 18/44

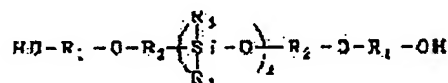
(21)Application number : 04-077338 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 31.03.1992 (72)Inventor : KAWAI YOSHIO
KAMO JUN

(54) SILICON-BASED BLOCK COPOLYMER AND MEMBRANE MADE THEREOF

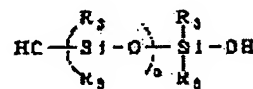
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new copolymer giving a separation membrane having high gas transmission coefficient by reacting two kinds of siloxanediols with a diisocyanate and a carbonate diol.

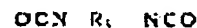
CONSTITUTION: The objective block copolymer is produced by using (A) a siloxanediol of formula I (R1 and R2 are bivalent hydrocarbon group; R3 is methyl or phenyl; (1) is ≥8), (B) a siloxanediol of formula II ((m) is ≥8), (C) a diisocyanate of formula III (R4 is aliphatic group, alicyclic group or aromatic group) and (D) a carbonate diol of formula IV (R5 is aliphatic group; (n) is ≥3) as starting raw materials, dissolving the component C in an organic solvent, reacting with the component A and the component B in nitrogen gas stream and finally adding and reacting the component D to the above reaction product.



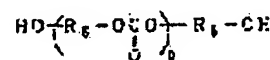
I



II



III



IV

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279447

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/61	NEM	8620-4J		
B 0 1 D 71/54		8822-4D		
C 0 8 G 18/44	NDW	8620-4J		

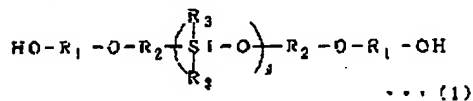
審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-77339	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成4年(1992)3月31日	(72)発明者	河合 純徳 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	加茂 純 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

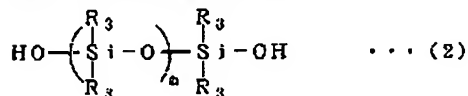
(54)【発明の名称】 シリコン系ブロック共重合体及びそれからなる膜

(57)【要約】 (修正有)

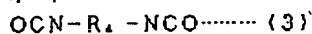
【構成】 一般式(1)で示されるシロキサンジオール



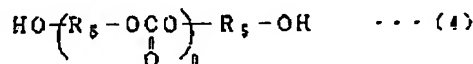
(式中R₁、R₂は二価の炭化水素基、R₃はメチル基もしくはフェニル基、nは8以上の整数を表す)又は一般式(2)で示されるシロキサンジオール



(式中R₃はメチル基もしくはフェニル基、mは8以上の整数を表す)及び一般式(3)で示されるジイソシアネート



(式中R₄は脂肪族基、脂環族基もしくは芳香族基を表す)及び一般式(4)で示されるカーボネートジオール



(式中R₅は脂肪族基、nは3以上の整数を表す)を反応させて得られるウレタン結合を有するシリコン系ブロック共重合体、及び選択透過膜。

【効果】 気体透過係数の大きな分離膜が得られる。

(2)

特開平5-279447

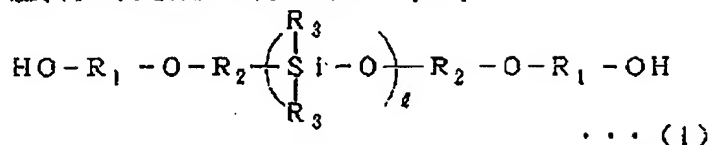
1

2

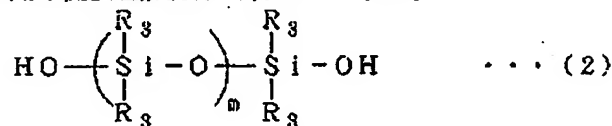
【特許請求の範囲】

*ー

【請求項1】 一般式(1)で示されるシロキサンジオール* 【化1】



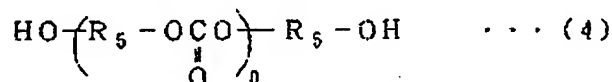
(式中R₁, R₂は二価の炭化水素基, R₃はメチル基 *一般式(2)で示されるシロキサンジオール
もしくはフェニル基, lは8以上の整数を表す) 又はー※ 【化2】



(式中R₁はメチル基もしくはフェニル基, mは8以上の
整数を表す) 及び一般式(3)で示されるジイソシア
ネート



★(式中R₁は脂肪族基、脂環族基もしくは芳香族基を表
す) 及び一般式(4)で示されるカーボネートジオール
【化3】



(式中R₁は脂肪族基, nは3以上の整数を表す)を反
応させて得られるウレタン結合を有するシリコン系ブロ
ック共重合体,

【請求項2】 請求項1記載のシリコン系ブロック共重
合体からなる選択透過膜,

【請求項3】 請求項1記載のシリコン系ブロック共重
合体を、厚さ方向に連続した微細孔を有する多孔膜の表
面に設けた複合膜,

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なシリコン系プロ☆

★ック共重合体及びそれからなる、気体透過係数の大きな
分離膜に関するものである。

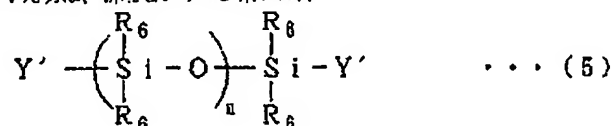
【0002】

【従来の技術】ジメチルシロキサン/ビスフェノールA
ポリカーボネートから成る気体分離膜がJ. Membr.
Sci., 1(1976)99-108に記載されてい
る。

【0003】また、一般式(5)で示されるオルガノボ

30 リンシロキサン

【化4】



(式中R₁は一価アリール基、飽和脂肪族基、不飽和脂◆ ◆脂肪族等、Y'はーR,

OH

O

||

, -R, COH等, R₁は二価アリール基、アルキレン基等である)

と一般式(6)で示されるジヒドロキシ化合物



(式中Zは二価炭化水素基、オキシアリーレンオキシ基
等)と、イソシアネートからなるシリコンポリカーボネ
ートが特開昭45-20510号公報に記載されてい
る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記の
文献で提案されている膜や共重合体は、気体透過速度が

低く、また溶融成形温度が高いという問題点を有する。

【0005】本発明は合成の容易なブロック共重合体及
び気体透過係数が大きい選択透過膜、複合膜を提供する
ことにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、一般式
(1)又は(2)で示されるシロキサンジオール

【化5】

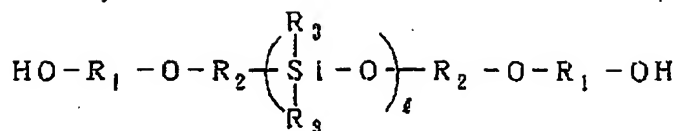
50

(3)

特開平5-279447

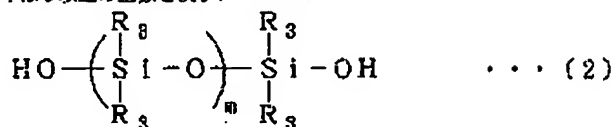
3

4



... (1)

(式中R₁, R₂は二価の炭化水素基, R₃はメチル基
もしくはフェニル基, lは8以上の整数を表す) * 【化6】

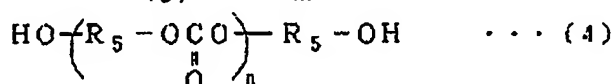


... (2)

(式中R₁はメチル基もしくはフェニル基, mは8以上
の整数を表す) 及び一般式(3)で示されるジイソシア
ネート



* (式中R₁は脂肪族基, 脂環族基もしくは芳香族基を表
す) 及び一般式(4)で示されるカーボネートジオール
【化7】



... (4)

(式中R₁は脂肪族基, nは3以上の整数を表す)を反
応させて得られるウレタン結合を有するシリコン系ブロ
ック共重合体にある。

【0007】さらにはシリコン系ブロック共重合体から
なる選択透過膜もしくはシリコン系ブロック共重合体
を、厚さ方向に連続した微細孔を有する多孔膜の表面に
設けた複合膜にある。

【0008】一般式(1)で示されるシロキサンジオー
ルのR₁, R₂は好しくは炭素数1~5の炭化水素基で
ある。

【0009】一般式(1)又は(2)で示される化合物
でlもしくはmは好しくは10~2000、より好しく
は10~60の整数である。8未満の場合は透過速度係
数が低くなって好しくない。

【0010】一般式(3)で示されるジイソシアネート
化合物としては、例えばテトラメチレンジイソシアネート、
ヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシレンジ
イソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,
4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げら
れる。

【0011】一般式(4)で示される分子末端にヒドロ
キシル基を有するカーボネートジオールのnは好しくは
5~25の整数である。nが3未満の場合は、製膜性が
わるくなり好しくない。

【0012】本発明において、分子末端にカルビノール
基もしくはヒドロキシル基を有するシロキサンジオール
と、分子末端にヒドロキシル基を有するカーボネートジ
オールとの反応生成物におけるシロキサンの割合は、2
0~80wt%の範囲にあることが好しく、より好しく
は40~60wt%の範囲である。80wt%を超え
て、シロキサンジオールを混合した場合は、製膜性がわ

るくなるので好しくない。又20wt%未満の場合は、
気体透過係数が低くなるので好しくない。

【0013】本発明におけるウレタン結合を有するシリ
コン系ブロック共重合体は、下記の方法により製造する
ことができる。まず有機溶媒中にジイソシアネート化合
物を溶解し、窒素気流中で分子末端にカルビノール基又
はヒドロキシル基を有するシロキサンジオールを2時間
反応させ、分子両末端にイソシアネートを有する中間生
成物を得る。

【0014】反応温度は60℃から90℃より好しくは
70℃から80℃の範囲が良い。触媒としてはジラクリ
ン酸ジブチル錫又は錫シオクトエート等およびトリエチ
ルアミン等の公知の触媒が用いられる。

【0015】次いで分子末端にヒドロキシル基を有する
カルボジオールを加えて反応させ、ウレタン結合を有す
るシリコン系ブロック共重合体を得ることができる。

【0016】本発明におけるウレタン結合を有するシリ
コン系ブロック共重合体の製造に用いられる有機溶媒の
例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケ
トン、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフ
ラン等あるいはこれらとN-メチル-2-ピロリドン、
N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセ
トアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミ
ドとの混合溶剤が用いられる。

【0017】このようにして得られたウレタン結合を有
するシリコン系ブロック共重合体は、公知の方法により
平膜、管状膜、中空糸膜に製膜される。例えば、本発明
の共重合体を適当な溶剤に溶解した高分子溶液あるいは
重合溶液をそのままガラス板上に流延し、溶媒を蒸発さ
せることにより、非多孔質の選択透過平膜を得ることが
可能である。

(4)

特開平5-279447

5

【0018】又中空糸等の多孔質膜に該共重合体の高分子溶液あるいは重合溶液をコーティングすることにより、多孔質膜表面に分離機能を有する複合膜を得ることができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

「部」は重量部をあらわす。

実施例1

4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート10、1部を70℃のテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒100部に溶解し、窒素気流中にて数平均分子量1000の(3-オキサヘキサノール)ジメチルシロキサン20部とジラウリン酸ジブチル錫、トリエチルアミン0.15wt%をテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒120部に溶解したものを添加して、2時間攪拌した。

【0020】次いで平均分子量1000の1、6-ヘキサノールボネートジオール20部をテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒150部に溶解したものを添加して18時間反応させた。得られた溶液を水、メタノールで洗浄し、ウレタン結合を有するシリコン系ブロック共重合体を80.4wt%の収率で得た。

【0021】実施例2

4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート10、1部を70℃のテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒150部に溶解し、窒素気流中にて、数平均分子量1800の(3-オキサヘキサノール)ジメチルシロキサン36部とジラウリン酸ジブチル錫、トリエチルアミン0.15wt%をテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒120部

5

*0部に溶解したものを添加して、3時間攪拌した。

【0022】次いで平均分子量2000の1、6-ヘキサノールボネートジオール40部をテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒200部に溶解したものを添加して20時間反応させた。得られた溶液を水、メタノールで洗浄し、ウレタン結合を有するシリコン系ブロック共重合体を75.9wt%の収率で得た。

【0023】実施例3

4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート10、1部を70℃のテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒200部に溶解し、窒素気流中にて、数平均分子量3200の(3-オキサヘキサノール)ジメチルシロキサン64部とジラウリン酸ジブチル錫、トリエチルアミン0.15wt%をテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒120部に溶解したものを添加して、4時間攪拌した。

【0024】次いで平均分子量2000の1、6-ヘキサノールボネートジオール40部をテトラヒドロフランとN、N'-ジメチルアセトアミドの混合溶媒200部に溶解したものを添加して24時間反応させた。得られた溶液を水、メタノールで洗浄し、ウレタン結合を有するシリコン系ブロック共重合体を71.5wt%の収率で得た。

【0025】実施例4

実施例1〜3で調製した共重合体をアセトンに溶解し、ガラス板上に流延しアセトンを蒸発させることにより120μmの厚みの均質なフィルムを作製した。このフィルムを用いて、酸素ガス及び窒素ガスの透過係数を測定したところ、表1のような結果であり、極めてガス透過性に優れるものであった。

【表1】

No	共重合体	ジメチルシロキサン含有率(%)	酸素ガス透過係数 (cc.cm/cm ² ・sec・cmHg)	分離係数 (O ₂ /N ₂)
a	実施例1調製品	32.0	3.0×10^{-9}	2.2
b	実施例2 "	37.6	6.1×10^{-9}	2.2
c	実施例3 "	53.1	1.5×10^{-8}	2.0

【0026】実施例5

ポリプロピレン多孔質中空糸膜(内径200μm、膜厚25μm、平均孔径0.1μm)の膜上に実施例1で調製した共重合体をコーティングした。

【0027】酸素ガスの気体透過量を測定したところ、 6.9×10^{-3} cc/cm²・sec・cmHgで、酸素ガスと窒素ガスの分離係数は2.2であり、膜に欠陥

はなかった。気体透過量から計算される膜のコーティング厚みは、0.43μmであった。

【0028】

【発明の効果】本発明のウレタン結合を有するシリコン系ブロック共重合体は、気体の透過性能に優れかつ良好な制膜性と膜強度を保持するものであり、気体分離用途や浸透気化分離等に極めて有用な材料である。